PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-221383

(43)Date of publication of application: 04.09.1989

(51)Int.Cl.

CO7F 7/08

(21)Application number : 63-044622

(71)Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

29.02.1988 (72)Invento

(72)Inventor: ITO MASAYOSHI

TAKEUCHI AKIRA IWATA KENJI

KOBAYASHI MINEO

(54) ORGANOSILICON COMPOUND

(57)Abstract:

NEW MATERIAL:A compound expressed by formula I (m is 5W20; n is

1W3).

USE: A raw material for organosilicon industory, which can be used as a

basic material in place of an alkylchlorosilane based compound. PREPARATION: An unsaturated hydrocarbon expressed by formula II (example; 1,7-octadiene)is hydrosilylated with a hydrogenated silicon compound expressed by the formula SinH2n+2 (example; SiH4).

CR₂ = CH | | (CH₂)_n SinB_{2n+1}

CH=CH2-(CH2) -2-CH=CH2

IF

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

rejectioni

[Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開

⑩ 公開 特 許 公報(A) 平1-221383

@Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)9月4日

C 07 F 7/08

C-8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

有機ケイ素化合物 60発明の名称

> ②特 頭 昭63-44622

願 昭63(1988) 2月29日 22出

個発 明 者 正 發 神奈川県横浜市栄区長尾台町58-3

武. 内 @発 明

亮

神奈川県鎌倉市長谷4丁目1-28 神奈川県横浜市栄区亀井町13-26

健 岩田 個発 明 生 峰 @発 明 小 林 者

神奈川県横浜市栄区飯島町2070

三井東圧化学株式会社 の出

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

- 1. 発明の名称 有機ケイ素化合物
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 一般式 CK_z-CH

(CHa). SinHan.

(ただし、m は 5 乃至20の正の整数、n は 1、 2 もしくは3)で表される有機ケイ素化合物。

(2)一般式 CH=CH:-(CH:)a-:-CH=CH:(ただし、 mは5万至20の正の整数)で表される不飽和炭化 水素を、一般式 SinHamos (ただし、nは1、2 もしくは3)で衷される水素化ケイ素化合物でヒ ドロシリル化することを特徴とする一般式。

CH. - CH

(CH:) - Sialiant

(ただし、mは5万至20の正の整数、nは1、2 もしくは3)で要される有機ケイ素化合物の製造

3、発明の詳細な説明 産築上の利用分野

本発明は、一般式 CH:-CH

(CHz) . SinHza.

(ただし、mは5万至20の正の整数、nは1、2 もしくは3)で要される有機ケイ素化合物および その製造方法に関する。

従来の技術

有機ケイ素化合物とは、一般にSi-C 結合を有 する化合物の総称であり、現在シリコーン(ポリ オルガノシロキサン)に代表されるように、有機 ケイ素化学工業の発展はすさまじい。有機ケイ素 化合物の製造法はいくつか知られ、代表的なもの として以下の方法があげられる。

- (1) Si+RC1 → BaSiCla, RaSiCl, RSiCla, RSINCI:
- (2) nRMgX +SiCl4 → RnSiCl4-++nMgXCl
- (3) Na + RCI + = SI-C1 → ·Si-R + NaCI
- (4) CH siHCl: +RCH=CH: → R-CH:CH:Si(CH:)Cl:
- (5) ← HSIC1: → ← SiC1:+ H.

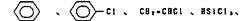
(6) ← C1 + CH_SiHC1; → H_C () SiCl; + HC

(1)は、Rochowの直接法で、金属ケイ素とハロゲン化炭化水素とから直接有機ケイ素化合物を製造するもので、現在の有機ケイ素工業において最も重要な基幹原料であるアルキルクロロシランを製造する方法である。ハロゲン化炭化水素RCIとしては、メチルクロライドやクロルベンゼンが工業化されていて、これ以外のハロゲン化炭化水素は収率も低く工業的ではない。

一方、(2)はグリニャール法、(3)は金属ナトリウムによる脱塩素反応であり、任意のアルキル基を導入できるが、グリニャール試棄、金属ナトリウムが高価で経済的でない。

しかして、(4)は本発明に類似する方法であるが、 原料はHSiCl。や直接法で割生する CH。SiHCl。など に限定されるという大きな問題点がある。

その他、(5)、(6)はいずれも高温反応で、原料も



のヒドロシリル化反応(付加反応)により、アル キルシランやアルケニルシランを合成することは 可能であるが、従来 SiR、の入手が困難で高価で あったことからその研究も少なかった。わずかに ツァイトシュリフト フュア ナチュールフォル シュンク (Z. Naturforsch.).56. 444(1950): 周、<u>76</u>、 207(1952):ツァイトシュリフト フュ ア アノルガニッシュ ウント アルゲマイネ ~ ≥ - (Z. Anorg. Allgem. Chem.) 273 . 275 (1953) ; ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサ イアティ (J.Am.Chem.Soc.) 76, 3897(1954): U.S.Pat.2786862(1957) 終に報告例が散見される に過ぎない。これらの報告によれば、この反応は 反応温度が 400万至 500℃と高く、無触媒、熱分 解反応であり、かつ収率も低く、生成するシラン 化合物の選択性のコントロールも不十分であった。

SigH。、SigH。に関しては報告例はない。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、かかる問題点のない、機能性 にすぐれた低しい有限なる気化会物およびその製 やCH.SiHCl. 等のごく限られたものに限定される。

以上述べたように現在の有機ケイ業工業の基礎 原料はメチルもしくはフェニルクロロシラン類が 大部分であり、これらのケイ素化合物を出発原料 に用いて、種々のシリコーン、シランカップリン グ剤、シリル化剤などの機能性物質が開発されて また。

しかしながら、クロロシラン類を基礎原料とする 従来の有機ケイ素工業プロセスの問題点は、優して ①塩化水素の発生を伴うなどクロル系であるためプロセス 腐食が大きいこと、 ②反応工程が多く 複雑であること、 ③原料的制約からメチル系が中心で、アルキル基の少なくとも一個はメチル基を含むものであること、等である。

一方、シリル基類(-SinHears) を含有する化合物は、従来トリクロロシリル基を有する化合物を 還元することで合成は可能であったが、還元剤が 高価なこともあり、その利用が考えられることは 殆どなかった。SiHaとアルケンまたはアルキンと

遺法を提供するものである。

課題を解決するための手段および作用

本発明者らは、有機ケイ素工業用原料としての SiR。に着目、SiR。から有機ケイ素化合物を合成す る工業的ルートの開発に鋭意努力し、特定の原料 を使用することによって本発明の目的が達成され ることを見出し、本発明を完成させるに至った。 すなわち本発明は、

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で褒される有限ケイ素化合物であり、

一般式 CH=CH₂-(CH₂)₁₋₂-CH=CH₂(ただし、m は5万至20の正の整数) で安される不飽和炭化水 素を、一般式 SinH_{2n-2} (ただし、nは1、2も しくは3) で衷される水素化ケイ素化合物でヒド ロシリル化することを特徴とする一般式

(ただし、mは5万至20の正の整数、nは1、2 もしくは3)で表される有极ケイ素化合物の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、一般式 CBs=CF-(CRs) a SioRsant で示される新規な有機ケイ素化合物を提供するも のである。具体的には、

類似の化合物としては、古い過去にアリルシラン (CK_2 =CH-CH₂-SiB₃)のチーグラー型触媒の重合例が見られるに過ぎない (ジャーナル オブポリマー サイエンス (Journal of Polymer Science), Vol 31, Mo.122, 181 (1958)、イタリア特許 606018)。

+((2n+1)/4) LiCi +((2n+1)/4)AiCLa (1) しかしこの方法は、遠元剤が高価であること、 原料とするクロロシランが得がたいことから望ま しい方法とは言えない。

経済的な方法は下式(II)に示すように、SIR4、 SI:R6、、SI:R6 によるジエンのヒドロシリル化で たる

CH = CH - (CH =) = - = - CH = CH = + SiH =

→CH:=CH-(CH:)=-:-CH:-CH:-SIH: (I)

SiaNo、SiaNa の場合も同様である。

原料として用いられるSIBA、SiaBa、は、 近年の半導体定葉の著しい発展に伴い、半導体用 ガスとして大量生産され、最近、工業的にの製造 方法としては、例えば、ケイ素のマグネシウム合 金(MasSi 等)をハロケン化水素酸の水溶液と反 応させる方法、四塩化ケイ素を水素化リチウム等 の選元剤で還元する方法、トリクロロシランの不 均化反応による方法等が公知であるが、例えば、 本発明においては、この何れの方法で生産された これらの化合物に含まれるシリル基鎖は反応性 に富み、 C=C 、 C=C 、 C=O 、 C=N 、 N=C=O 、 C=N 、 C=Cl、・

C一C、 O-R などの種々の結合と反応し得る。これらの化合物はこの反応性を利用してシランカップリング剤、シリル化剤、撥水剤等に用いられ、また分子内の二重結合の重合性を利用してシリル基類を有するポリマーの重合用モノマーとして用いられる。シリル基類を含有するポリマーは更にコーティング剤、架橋剤、ハードコート剤、IPNなど種々の機能性材料として利用できる。更に本発明にかかわる化合物は非クロル系であり、腐食等のプロセス上の問題は全くない。

次に本発明にかかわる化合物の製造方法について述べる。製造方法はいくつかあり、例えば下式(I)に示すように選元剤LiAIH。を用いてクロロシラン化合物を選元する方法がある。

 $CH_{z}=CH_{z}-(CH_{z})_{m} SinCl_{z=+1} + ((2n+1)/4)LiAlH_{4}$ $\rightarrow CH_{z}=CH_{z}-(CH_{z})_{m} SinH_{z=+1}$

ものも好適に使用することが可能である。一方の
α、αージェン類も近年、種々不飽和化合物の二 重結合の異性化、もしくは不均化反応の開発によ り様々のものが工業的に製造されるようになって きている。

ヒドロシリル化反応は前述のように熱、光などの方法によっても行い得るが、好ましく本発明者らが別に提案しているように(特顧昭52-88871、同62-89888、同62-307492)触媒を用いる方法が好ましい。触媒としては、周期律妻(新実験化学講座、丸各株式会社発行(1977))における類型族、第VIA族、第VIA族、第VIA族、第VIA族、第O金属からなる触媒またはこれらの金属の化合物を触媒構成成分に合む触媒である。例えば、Pe、Co、FI、Ru、Rh、Pd、Oa、Ir、Pt、Cr、No、VI、Nn、Tc、Re、Sc、Ti、V、Y、Zr、Nb、HfもしくはTaまたはLaやCeなどのランタン系列の金属、AcやThなどのアクチニウム系列の金属などの金属:

Fe(CO), Co:(CO), L:Ni(オレフィン)、

LaRicla , Rucla , LaRhCl, LaPd, LaPdCla , IrCl: \LaPt\ [(オレフィン) PtCl:): \ H_PtCla . 6H_O_ Ru(CO) _ RuCla(P # s) s . Cr(CO)。、Mnz(CO)。 (ただしょはフェニル、L はPRh.もしくはPR.)。 (CaHa) aticle, (CaHa) ati(CHa) = . (C.B.) Ti (CH.C.H.) . TiCl. Ti (OC.H.) .. TiHs, Ti(OC4H+) 2 (CH2COCHCOCH2) 2 . TiCl2 . TIO(CH_COCHCOCH_) . Ti(OCH(CH_) .) .. (CaHa) = ZrCla, (CaHa) = Zr(CHa) = ZrHa, ZrCla, Zr(OC:Hs) 4. Zr(CH;COCHCOCHs) 4. (C.Hs) 2ZrH; (CaHa) = ZrHC1, (CaHa) = VC1= (CaHa) = V(CHa) = . V(CH_COCHCOCH;) = (C.H.) V(CO) = V(CO) = . VC1: VO(CH:COCHCOCH:): . Na(C.H:40:):V(CO):. VOCI: TaCl: TaH , Ta(OCH:)4 -Sm(DOCCHa) = .xHa0, Sm(CRaCOCHCOCHa) a . SmCla (CaHa) aHfCla CeCla Ce(OOCCHa) a . Ce(CE,COCHCOCE,) . . xH20, Y(CE,COCHCOCE,) .. YC1: Y (OOCC: +H+) : Sc (OOCCH:) : . xH:0. ScCla , Sc(OCR(CHa)a)a, NbCla , Nb(OCaBa)a.

反応を気相で行う場合には、SiH。とガス状アルケン、アルキン等の炭化水素化合物を固体触媒表固に導入し反応させる方法、被相で行う場合には、例えば触媒を含む液状の炭化水素化合物にSiH。を吹き込むなどの方法が採用できる。後者の場合には、ベンゼン、ヘブタン、ヘキサン、トルエンなどのSiH。またはアルケン、アルキン化合物と反応しない有機化合物を溶媒に用いることができる。反応圧には特に制限はないが、平衡上高圧であることが望ましく、また水素、アルゴン、窒素、ヘリウムなどのガス共存下で行うこともできる。

反応温度は上記したように 0 ~ 400で、反応圧力は反応の平衡上、高圧であることが望ましいが、通常 0 ~1000気圧、好ましくは 0 ~ 100気圧である。また仕込モル比は目的とする生成物の機類により、任意に変更することが可能であり、特に臨界的に制限するものではないが、通常、(不飽和炭化水素/SiBa)~0.01~ 100の範囲である。また反応時間は、数分~数十時間の範囲で任意に選択することが可能である。

HbHs. Th(CHsCOCHCOCHs) 4 . ThC14

などの金属錯体、または活性炭やシリカ、アルミナなどの金属酸化物に担持させた金属もしくは過酸化ペンプイル、アプロスイソブチルニトリル等の過酸化物などがあげられる。

触線は均一系または不均一系のものであり、これらは大部分は市販されていて容易に入手可能である。もちろん、これらは容易に合成することもできる。本発明は上述の金属またはその化合物を触媒の必須成分とするもので、これ以外の触媒成分を同時に含むことは勿論可能である。

本発明において、SiH。と上述の炭化水素との反応は上記のような触媒の存在下に 0 ~ 400℃で行われる。

この反応は、上記の反応温度と触媒を使用することを除くと特に制限はなく、気相、被相のいずれでも行い得る。

反応温度は 0~400 ℃で、好ましくは50~ 200 ℃の範囲であり、触媒は均一、不均一のいずれでも良い。

SiaRe、SiaRe の場合もこれに順ずる。 車旅例

以下、本発明を実施例によって説明する。 事権例1

500 配のオートクレーブに、SiEuを 705cmol、1.7ーオクタジエンを 1350cmol、触媒として Pt(P中:)』を0.23cmol仕込み、撹拌しながら反応 温度80でで20時間反応させた。この時の反応圧は 40kg/cdであった。反応終了後、生成物をカスクロマトグラフで分析したところ、主生成物は CH=-CH(CH:).-SiH:で、収量は 295cmol (Siベースでの収率42%)であった。

分離後の CH₂-CH(CH₂)₄-SiH₂に関し以下の結果 を得た。

元素分析 C 67.49, H 12.84, S1 19.63 wt% 理論値 C 67.52, H 12.75, Si 19.73 wt% IR 2150cm⁻¹ (νSi-H) 990cm⁻¹ (δC-H) 920cm⁻¹ (δSi-H)

NMR 0.8ppm $(-CH_{\tau}-SiH_{3})$, 1.40ppm $(-(CH_{\tau})_{s-1})$, 2.10ppm $(-CH_{\tau}-CH_{\tau}-1)$, 3.50ppm $(-SiH_{3})$,

4.90~5.30pp=(H_C-CH-)

Mass 142 (H°)

上記化合物 30mmol をLiOCsRs を含むCsRsON容 液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1963㎡(理論値 1971 ㎡)であった。

実施例2

実施例 1 において、 1.7ーオクタジェンのかわりに 1.9ーデカジェン 715mmolを用いた以外は実施例 1 と同様に実験を行った。 得られた主生成物は CH_=CR(CH_s) a-SiH_sで、収量は 317mmol (Siベースでの収率44%) であった。

元業分析 C 70.11, B 13.22, SI 16.33 wt% 理論値 C 70.50, H 13.02, SI 16.49 wt% IR 2150cm⁻¹ (νSI-H) 990cm⁻¹ (δC-H) 920cm⁻¹ (δSI-H)

HMR 0.8ppm (-CH_x-SiH_s), 1.40ppm(- <u>CH</u>_s-),
2.10ppm(-CH-<u>CH</u>_s-), 3.50ppm(-S<u>iH</u>_s),
4.90~5.30ppm(<u>H</u>_xC=<u>CH</u>-)

Mass 170 (M*)

上記化合物 30mmol をLiOCaBa を含むCaHaOB熔

実施例 1 において、SiR_{*}のかわりにSi₂H。713 mmol、触媒に活性炭にPtを 5 wt%担持させたもの を0.42mmol(Pt のモル数) を用いた以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた主生成物は CR₂=CH(CH₂)。Si₂H。で、収量は 93mmol (Si ベ ースでの収率13%) であった。

元素分析 C 11.47, H 55.81, Si 32.39 wt% 理論値 C 11.69, H 55.73, Si 32.58 wt% IR 2150cm⁻¹ (νSi-H) 990cm⁻¹ (δC-H) 920cm⁻¹ (δSi-H)

NMR 0.8ppm (-Cfi_x-Sifi₃) , 1.40ppm(- <u>Cfi</u>₇-) , 2.10ppm(-Cfi-<u>Cfi</u>₃-) , 3.50ppm(-Si₂fi₃) , 4.90~5.30ppm(<u>fi</u>_xC-<u>Cfi</u>-)

Mass 173 (M*)

上記化合物 30mmo1 をLiOCェRs を含むCェRs 0R榜 液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 3338㎡(理論値 3360 ㎡)であった。

発明の効果

本発明の方法によれば、近年の半導体産業の発 展に伴い大量生産され、安価に入手できるように 液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1954 ad (理論値 1971 ㎡) であった。 実施例 3

実施例 1 において、 1.7-オクタジエンのかわりに 1.13 ーテトラデカジエン 723mmol を用いた以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた主生成物は CH == CH (CR =) : = - Si H = で、収量は 298

元素分析 C 74.04, R 13.44, Si 12.32 wt% 理論値 C 74.25, H 13.35, Si 12.40 wt% IR 2150cm⁻¹ (νSi-H) 990cm⁻¹ (δC-H)

mmol (Siベースでの収率41%) であった。

920cm - (& SI-H)

NMR 0.8ppm (-CH₂-SiH₂), 1.40ppm(- <u>CH</u>₂-),
2.10ppm(-CH-<u>CH</u>₂-), 3.50ppm(-S<u>iH</u>₂),
4.90~5.30ppm(<u>H₂</u>C-<u>CH</u>-)

Mass 226 (M°)

上記化合物 30mmo1 をLiOC₂H₂ を合むC₂H₂OH将 被で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1955st (理論値 1971 æ) であった。

実施例 4

なったSiRaを出発原料に用い、新たな有機ケイ素工業用原料として期待されるアルケニルシラン類およびその経済的で新規な合成ルートを提供することができる。本発明にかかわるシラン類は、、従来のアルキルクロロシラン系の基礎原料に好通に代替え可能なものであり、Siード結合の高い反応性に起因して高機能性の付与が可能であり、また非クロル系で腐食の心配がないなど多くの利点をまりている。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第2区分 【発行日】平成6年(1994)11月22日

【公開番号】特開平1-221383 【公開日】平成1年(1989)9月4日 【年通号数】公開特許公報1-2214 【出願番号】特願昭63-44622 【国際特許分類第5版】 C07F 7/08

C 8018-4H

手統補正書(腕)

平成 6年 6月3日

特許庁長官 彼 卍

- 1. 事件の表示 昭和63年特許颐第 44622号
- 2. 発明の名称 有機ケイ素化合物
- 8、補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区置が関三丁目2番5号

名称(312) 三井東圧化学株式会社

代表者 佐 蘇 彰 夫 電話 03-3592-4394



- 4. 補正により増加する請求項の数
- 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の概および発明の詳細な説明の撤

6. 補正の内容

別紙のとおり (楠正の対象の間に記載した事項以外は内容に変更なし)

別紙

明知事

1. 発明の名称 有機ケイ素化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (1)

CH. = CH

(CHg) m SinHann (1)

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケ

(2) 一般式 CH=CH;-(CH;),-;-CH=CH;

(ただし、mは5万至20の正の整数)で表される不飽和炭化水菜を、一般式 $Sl_{\alpha}H_{\alpha+\alpha}$ (ただし、nは1、2もし(は3)で表される水素化ケイ素化合物でヒ ドロシリル化することを特徴とする一般式 (1)

> CH = CH (CH₂) = Si₂H₂₋₊₁ (1)

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは8)で表される有機ケ イ素化合物およびその製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、一般式(1)

CH . = CH

(Cl) , St.H., (1)

(ただし、mは5万至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で扱される有級ケ イ業化合物およびその製造方法に関する。 〔従来の技術〕

有機ケイ素化合物とは、一般にSi-C 結合を有する化合物の総称であり、現在シリコーン (ポリオルガノシロキサン) に代表されるように、有機ケイ素化学工業の発展はすさまじい。有機ケイ素化合物の製造法はいくつか知られ、代表的なものとして以下の方法があげられる。

- (1) S1+RC1 → RaSICI, RaSICI, RSICI, RSICI, RSIRCI,
- (2) nRMgX +SiCl, → R.SiCl, ... +nMgXCl (Xはハロゲン原子)
- (3) Na+RC1 + =S1-C1 →S1-R+NaC1
- (4) CH,SiRCl, +RCH=CH, →R-CH,CH,Si(CH,)Cl,
- (5) (5) +HS(C1. → (5)-S(C1.+Hz
- (6) \bigcirc C1+CH₂SiHC1₂ \rightarrow H₂C \bigcirc SiC1₂+HC1

(i) は、Rochemの直接法で、金属ケイ素とハロゲン化炭化水素とから直接有機ケイ素化合物を製造するもので、現在の有機ケイ素工業において最も重要な基幹原料であるアルキルクロロシランを製造する方法である。ハロゲン化炭化水素 RCI としては、メチルクロライドやクロルベンゼンが工業化されていて、これ以外のハロゲン化炭化水素は収率も低く工業的ではない。

一方、(2) はグリニャール法、(3) は金属ナトリウムによる脱塩素反応であり、 任意のアルキル基を導入できるが、グリニャール試薬、金属ナトリウムが高質で 経済的でない。

しかして、(4) は本発明に類似する方法であるが、原料は BSICI, や直接法で 即生するCR、SIECI, などに現定されるという大きな問題点がある。

その他、(5)、(6) はいずれも高温反応で、原料も

(C)、 (Ci, = CHC1、HSIC1, や CH, SIHC1, 等のごく限られた よのに限定される。

以上述べたように現在の有機ケイ素工業の基礎原料はメチルもしくはフェニル

至った。 すなわち本発明は、一般式(1)

(ただし、mは5万至20の正の整数、nは1、2もしくは3) で表される有機ケイ素化合物であり、更に、一般式 CI=CI=(CII)。-- CI=CII (ただし、mは5万至20の正の整数) で表される不飽和飲化水素を、一般式 Si_H,... (ただし、nは1、2もしくは3) で表される水素化ケイ素化合物でヒドロシリル化することを特徴とする一般式 (1)

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ条化合物の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、一般式 CII・CII・CII・)。SI.H.... で示される新規な有機ケイ業化 合物を提供するものである。具体的には、

CH:=CH-(CH:):SIH: CH:=CH-(CH:):SIH: CH:=CH-(CH:):SIH:

CH;=CH-(CH;).SIN., CH;=CH-(CH;)..SIN;, CH;=CN-(CH;)..SIN;,

CB;=CH-(CH;)::SiR:, CH;=CH-(CH:)::SIH:, CH:=CH-(CH:):SI:H.

CH:=CH-(CH:).Si:H:, CH:=CH-(CH:).Si:H:, CH:=CH-(CH:).Si:H:,

CH:=CH-(CH:):SI:H, などである。

クロロシラン類が大部分であり、れらのケイ素化合物を出発原料に用いて、種々のシリコーン、シランカップリング剤、シリル化剤などの機能性物質が開発されてまた。

しかしながら、クロロシラン類を基礎原料とする従来の有機ケイ素工業プロセスの問題点は、假して①塩化水素の発生を伴うなどクロル系であるためプロセス 腐食が大きいこと、②反応工程が多く複雑であること、③原料的制約からメチル 系が中心で、アルキル基の少なくとも一個はメチル基を含むものであること、等

一方、シリル基類 (-Sialiana) を含有する化合物は、従来トリクロロシリル を名すする化合物を選示することで合成は可能であったが、選示剤が高価なこと もあり、その利用が考えられることは殆どなかった。 SiB. とアルケンまたはア ルキンとのヒドロシリル化反応 (付加反応) により、アルキルシランやアルケニ ルシランを合成することは可能であるが、従来 SiB. の入手が困難で高価であっ たことからその研究も少なかった。わずかにツァイトシュリフト フュア ナチ ュールフォルシュンク (Z. Naturforsch.), 56. 444(1950):同・76. 207(1952): ツァイトシュリフト フュア アノルガニッシュ ウント アルゲマイネ へミ ー (2. Anorg Aligen Chem.) 273. 275(1953): ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティ (J. An. Chem. Soc.) 76. 3897(1954):以 S. Pat. 2786862(1 857)等に報告例が散見されるに過ぎない。これらの報告によれば、この反応は反 応急度が 4007)至500 でと高く、無触媒、熱分解反応であり、かつ収率も低く、 生成するシラン化合物の選択性のコントロールも不充分であった。

しかしながら、SigHe、SigHe に関しては報告例はない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、かかる問題点のない、機能性に優れた新しい有機ケイ素化合 物およびその製造法を提供するものである。

[整題を解決するための手段および作用]

本発明者らは、有機ケイ業工業用原料としての SIH, に静目、 SIH, から有機 ケイ素化合物を合成する工業的ルートの開発に最高努力し、特定の原料を使用す ることによって本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに

類似の化合物としては、古い過去にアリルシラン (ロ:=CH-CR:_SiH:) のチーグ ラー型触媒の重合例が見られるに過ぎない (ジャーナル オブ ポリマー サイ エンス (Journal of Polymer Science), Vol 3i, No. 122, 181(1958), イタリア 特許 605018)。

これらの化合物に含まれるシリル基類は反応性に富み、C=C、C=C、C=O、

シリル基題を含有するポリマーは更にコーティング剤、架横剤、ハードコート 剤、1PNなど根々の吸能性材料として利用できる。

更に本発明にかかわる化合物は非クロル系であり、腐食等のプロセス上の問題 は全くない。

次に本発明にかかわる化合物の製造方法について述べる。製造方法はいくつかあり、例えば下式(2)に示すように選元剤 LiAlB, を用いてクロロシラン化合物を表元する方法がある。

 $CH_2=CH-(CH_2)$. $Si_*Cl_*...+((2n+1)/4)$ LIAIH.

-- CH. = CH- (CH.) . Si.Cl....

+((2n+1)/4) LiC1 +((2n+1)/4) AlC1. (2)

経済的な方法は下式 (3) に示すように、 SIR, 、SI, R, 、SI, B, によるジエンのヒドロシリル化である。

CR;=CR-(CH:) ...-CB=CH: + SIN.

 \rightarrow CH₂=CH-(CH₂) =-2-CH₂-CH₂-SiH₃ (3)

更に、 Sialla 、Sialla の場合も同様な反応性を示す。

原料として用いられる SIH. 、SI.H. 、Si.H. は、近年の半導体産業の著しい

発展に伴い、半等体用ガスとして大量生産され、最近、工業的に安値に入手できるようになったものである。 SIH、の製造方法としては、例えば、ケイ業のマグネシウム合金 (健xSI等) をハロゲン化水素の水溶液と反応させる方法、四塩化ケイ素を水素化リチウム等の選売剤で選売する方法、トリクロロシランの不均化反応による方法等が公知であるが、例えば、本発明においては、この何れの方法で生産されたものも好速に使用することが可能である。一方のα、ωージエン類も近年、種々不飽和化合物の二重結合の異性化、もしくは不均化反応の開発により様々のものが工業的に製造されるようになってきている。

ヒドロシリル化反応は前述のように熱、光などの方法によっても行い得るが、 好ましく本発明者らが別に提案しているように(特顯昭62-88871、同62-89888、 同82-307429) 触媒を用いる方法が好ましい。 触媒としては、周期律委(新実験 化学講座、丸善株式会社発行(1977))における第20族、第VIA族、第VIA族、 第V族、第IVA族、第IIA族の金属からなる触媒またはこれらの金属の化合物を 触媒構成成分に含む触媒である。例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、 Cr. Mo、W 、Mn、Tc. Re、Sc. Ti、Y.、Y 、 2r、Nb、HiもしくはTe主たはLeやCe などのランタン系列の金属、AcやThなどのアクチニウム系列の金属などの金属; Pe(CO)。、Co:(CO)。、 LaMi (オレフィン)、LaMiCi。、ReCl。、LaRhCi、LaPd、 L.PdC1。、IrC1、、LaPt、 [(オレフィン) PtC1。) : 、H.PtC1。・6H.D、Ru(CD): 、RuCl; (Pø.); 、Cr(CO); 、Mn;(CO);。(ただしゅはフェニル、L.はPPh; もし < t2PE:) . (C.H.): TiCl: (C.H.):Ti(CH:): . (C.H.):Ti(CH:C.H.): . TIC1. TI(OC.H.). TIH. TI(OC.H.).(CH.COCHCHCH.). TIC1. TIO(CH_COCHCOCH_s), TI(OCH(CH_s)_s), (C_sH_s)_z ZrCl_s. $(C_*H_*)_*Z_T(CH_*)_*\ ,\ Z_TH_*\ ,\ Z_TCH_*\ ,\ Z_T(OC_*H_*)_*\ ,\ Z_T(CH_*COCHCDCH_*)_*,$ $(C_{z}H_{z})_{z}ZrH_{z} = (C_{z}H_{z})_{z}ZrHC1 = (C_{z}H_{z})_{z}VC1_{z} = (C_{z}H_{z})_{z}V(CH_{z})_{z} = (C_{z}H_{z})_{z}$ V(CH, COCHCOCH,), (C,H,)V(CD), V(CD), VCI, VCI, VCCH, COCHCOCH,), Na(CaH, 40a) + V(CO) + VOC13 - TaC1+ TaH - Ta(OCH+) + Sm(OOCCH+) - xH+0 Sm(CH₂COCHCOCH₂); SmCl₂ (C₂H₂);HfCl₃ CeCl₄ Ce(OOCCH₂); Ce(CH , COCHCOCH,): - xH.O , Y(CH.COCHCOCH.): , YC1, , Y(ODCC, H1): , $Se(OOCCH_{2})_{2} \cdot xH_{2}O$, $SeCl_{2}$, $Se(OCH(CH_{2})_{2})_{2}$, $NbCl_{3}$, $Nb(OC_{4}H_{5})_{4}$,

実施例1

500 ㎡のオートクレーブに、SIB: を705mmol 、1. 7 - オクタジエンを1350 mmol、触媒としてPt(Po:)。を0.23mmol仕込み、接幹しながら反応過度80でで20時間反応させた。この時の反応圧は40kg/cdであった。反応終了後、生成物をガスクロマトグラフで分析したところ、主生成物はCB:=CH(CH:):-SIH: で、収量は295mmol (SI ベースでの収率42%) であった。

分離後のCHi=CH(CHi):-SIH, に関し以下の結果を得た。

元素分析 C 67.49, H 12.84, S1 19.63 wt%

理論值 C 67. 52, H 12. 75, Si 19. 73 wt%

IR 2150cm⁻¹ (νS1-H) 990cm⁻¹ (δC-H) 920cm⁻¹ (δSI-H)

NMCR 0.8ppms (-CH₂-\$1H₄) . 1.40ppm (-(CH₂)₄-), 2.10ppms (-CH₋CH₁-),

3. 50ppm(-SiH.) 、4. 90~5, 70ppm(H.C=CH-)

Mass 142 (M')

上記化合物 30mmol をLIOC₁H。を含むC₁H,のH熔液で分解させ、水素ガス発生量 を定量したところ1963ml (理論値 1971 ml) であった。 実施例 2

笑施例1において、1, 7ーオクタジエンのかわりに1, 9ーデカジエン 715 mmolを用いた以外は実施例1と同様に実験を行った。得られた主生成物はCH₁-CH(CH₁)₁-SIH, で、収量は 317mmol (81ベースでの収率44%) であった。

元素分析 C 70.11, H 13.22, Si 16.33 w1%

理論値 C 70.50, H 13.02, Si 16.49 wi%

IR 2150cm⁻¹ (\nu Si-H) 980cm⁻¹ (\delta C-H) 920cm⁻¹ (\delta Si-H)

NMR 0.8ppm (- \underline{CH}_1 -SIH₂) , 1.40ppm (- \underline{CH}_1 -), 2.10ppm (- \underline{CH}_1 -),

3. 50ppm(-SIH.) , 4. 90~5. 20ppm(H.C=CH-)

Mass 170 (M')

上記化合物 30mmol をLIOC.II。を含むC.II. 印溶液で分解させ、水梁ガス発生量を定量したところ1954㎡(理論値 1971 ㎡)であった。 実施例 3

実施例1において、1. 7ーオクタジエンのかわりに1. 13ーテトラデカジ

Nahi、、Th(CH:ODCHCOCH:):、ThCl:などの金属館体、または活性炭やシリカ、 アルミナなどの金属酸化物に担持させた金属もしくは過酸化ペンソイル、アソビ スイソブチルニトリル等のラジカル開始剤などがあげられる。

触媒は均一系または不均一系のものであり、これらは大部分は市取されていて 容易に人手可能である。もちろん、これらは容易に合成することもできる。本発 明は上述の金属またはその化合物を触媒の必須成分とするもので、これ以外の触 媒成分を同時に合むことは勿論可能である。

本発明において、SIH、と上述の炭化水素との反応は上記のような触媒の存在下に0~400 ℃で行われる。

この反応は、上記の反応温度と触域を使用することを除くと特に制限はなく、 気相、被相のいずれでも行い得る。

反応選度は0~400 ℃で、好ましくは50~200 ℃の範囲であり、触媒は均一、 不均一のいずれでも良い。

反応を気相で行う場合には、SIH、とガス状アルケン、アルキン等の炭化水素 化合物を固体粒塊表面に導入し反応させる方法、被相で行う場合には、例えば粒 体を含む液状の炭化水素化合物にSIH、を吹き込むなどの方法が採用できる。後 者の場合には、ペンゼン、ヘプタン、ヘキサン、トルエンなどのSIH。またはア ルケン、アルキン化合物と反応しない有機化合物を溶媒に用いることができる。

反応圧には特に制限はないが、平衡上高圧であることが望ましく、また水素、 アルゴン、 窒素、ヘリウムなどのガス共存下で行うこともできる。

反応温度は上記したように0~400℃、反応圧力は反応の平衡上、商圧であることが望ましいが、通常0~1000気圧、好ましくは0~100 気圧である。また仕込モル比は目的とする生成物の種類により、任意に変更することが可能であり、特に臨界的に制限するものではないが、通常、(不飽和炭化木業/8in,)=0.0]~100の範囲である。また反応時間は、数分~数十時間の範囲で任意に強択することが可能である。

また、SiaHa 、SiaHa の場合もこれに順する。 (実施例)

以下、本発明を実施例によって説明する。

エン 723mmo1を用いた以外は変施例1と同様に実験を行った。得られた主生成物はCH,=CH(CH,),-SHH, で、収量は 288mmo1 (SHベースでの収率41%) であった。

元荣分析 C 74.04. II 13.44. Si 12.32 mt%

理論値 C 74.25, il 13.35, Si 12.40 wt%

1R 2150cm⁻¹ (ν81-Η) 990cm⁻¹ (δC-H) 920cm⁻¹ (δ81-Η)

NMGR 0, 8ppm (-CH₂-SJH₄) , 1, 40ppm (-CH₁-), 2, 10ppm (-CH-CH₂-),

3. 50ppm(-S1II₃) 、 4. 90~5. S0ppm(H₃C=CH-)

Mass 226 (M')

上記化合物 30mmol をLIOCsH, を含むCsH, OR給款で分解させ、水業ガス発生量を定量したところ1955元(理論値 1971 ㎡)であった。 実性側 4

実施例 1 において、SiH, のかわりにSi.H. 713mmoi 、触媒に活性炭にPtを 5 w1%担持させたものを 0.42mmoi (Ptのモル数) を用い反応温度を 250℃とした以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた主生成物はCH,=CH(CH,):-Si.H. で、収量は 93mmoi (Si ベースでの収率13%) であった。

元素分析 C 11.47, H 55.81, SI 32.39 wt%

理論位 C 11.69, H 55.73, SI 32.58 wt%

IR 2125cm⁻¹ (ν81-H) 990cm⁻¹ (δC-H) 930cm⁻¹ (δSi-H)

NMR 0.8ppm (-CH₂-SiH₂) , 1.40ppm (-CH₂-), 2.10ppm (=CH-CH₂-),

3. 20ppm(-SiH a) 、3. 65ppm(-SiHa) 、4. 80~5. 30ppm(HaC=CH-)

Mass 173 (M')

上記化合物 30mmol をLiOC。H。を含むCuBuCH溶液で分解させ、水業ガス発生量を定量したところ3338ml (理論値 3360 ml) であった。

(発明の効果)

本発明の方法によれば、近年の半堪休産業の発配に伴い大量生産され、安価に入手できるようになった81㎡、を出発原料に用い、新たな有扱ケイ東工費用原料として期待されるアルケニルシラン類はよびその経済的で新規な合成ルートを提供することができる。本発明にかかわるシラン類は、従来のアルキルクロロシラン系の基礎原料に好適に代替え可能なものであり、Si-II結合の高い反応性に起因

して高機能性の付与が可能であり、また非クロル系で腐食の心配がないなど多く の利点を育する有機ケイ紫工衆プロセスの開発を爽見させるものである。

特許出願人 三井東圧化学株式会社